

아크릴, 에폭시, 우레탄 및 SBR계 라텍스를 혼합한 에틸렌 비닐아세테이트 애밀젼 수지의 물성에 관한 연구

최 상 구[†] · 박 영 삼 · 이 복 렬 · 변 윤 섭

호원대학교 공업화학과

(1998년 9월 21일 접수)

A Study on the Properties of Ethylene-vinylacetate Emulsion mixed with
SBR, Urethane, Epoxy and Acryl Latex

Sang Goo Choi[†], Young Sam Park, Bok Yul Lee and Youn Seop Byun

Dept. of Chemical Tech, Ho-Won University, Kunsan 573-400, Korea

(Received September, 21 1998)

요약 : 방수재로 사용하는 EVA 애밀젼 수지에 라텍스 형태의 아크릴 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, SBR 수지를 0~50% 혼합하여 점성, 견조특성, 경도 등을 실험하였다. 점도는 라텍스 함량 20% 까지는 현저하게 떨어졌고 그 이상에서는 유사한 점도를 나타내었는데 점도에 가장 영향을 미치는 것은 EVA 수지와의 상용성이었다. 가사시간은 혼합 후 30~40분 이내인 것으로 나타났는데 가사시간에 가장 영향을 미치는 요인은 시멘트와의 반응성이었다. 지축견조시간은 에폭시>SBR>우레탄>아크릴의 순서로 나타났는데 수지의 종류와 시멘트의 양에 따라 다른 특성을 나타내었다. 라텍스 혼합물의 경도는 연필경도 4B~H를 나타내었는데 시멘트를 충전했을 때 현저하게 높은 경도를 나타내었다.

ABSTRACT : SBR, polyurethane, acryl and epoxy latex were seperately mixed with ethylene-vinylacetate emulsion(EVA) in the range of 0~50%(wt.%). For the mixtures, the various physical properties were examined. The viscosity of mixtures was mainly influenced by compatibility with EVA emulsion, was decreased within 20%(wt.%) of latex content, and showed the similar values over 20%(wt.%) of latex content. The workable time of cement mixtures was mainly depended on the reactivity with cement. The formation of film could be only within 30~40 minutes from mixing cement. The tack-free time of mixtures was influenced by the sorts of resin and the quantity of cement. The slow order of tack-free time was epoxy mixtures>SBR mixtures>urethane mixtures>acryl mixtures. The pencil hardness of mixtures was 4B~2H, represented higher value in cement mixtures than in emulsion state.

Keywords : EVA emulsion, blend, urethane, epoxy, hardness.

[†]대표저자(e-mail : bfic@sunny.howon.ac.kr)

I. 서 론

에틸렌 비닐아세테이트(ethylene-vinylacetate, EVA)^{1~5} 에멀젼 수지는 비닐아세테이트(vinylacetate)에 에틸렌(ethylene)을 80~85°C에서 50기압으로 가압 반응시켜 제조한다. EVA계 에멀젼 수지는 점성과 고무탄성을 동시에 가지고 있어 접착제로 사용 가능하며 반복 굽힘강도와 충격강도가 높고 시멘트와의 섞임성이 좋아 콘크리트 건축물의 몰타르 방수에도 많이 사용되고 있다. 일반적으로 시멘트 몰타르 혼합용 EVA 방수재는 방수재료의 특성으로 볼 때 느린 경화시간, 고 접착력, 저 내수성의 특성을 가지고 있다. 지금까지 방수재용 EVA계 에멀젼 수지는 응용배합을 바꾸거나 방수공법을 변화시키는 방향 등으로 꾸준히 발전되어 왔다.^{6~8} 보통 EVA수지의 내수성을 개량하기 위하여 아크릴 수지를 5~10% 혼합하여 있는데 아크릴 수지는 속경화성과 내수성을 부여하지만 혼합시 다량의 기포를 생성시키며 견조도막의 표면에 점성을 남기고 접착력을 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다.⁹ 작업성 면에서 볼 때 EVA 에멀젼 방수재는 수용성이며 무공해성이기 때문에 작업이 편하고 지하 실이나 좁은 공간의 방수처리도 가능하다는 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 다른 방수재에 비하여 가스나 수증기 등에 의해 도막들뜸(popping)이 발생되는 것이 문제로 되어 있다.¹⁰

연구자들은 EVA 에멀젼 수지에 라텍스 형태의 아크릴 수지,⁶ 에폭시 수지,¹¹ 우레탄 수지,^{12~14} SBR 수지¹⁵를 전체 혼합물 중에 0~50%(wt.%) 혼합하여 위에서 지적한 방수재에서 요구되는 유동성, 속건조성, 경도, 접착성, 내수성, 시멘트 부합성, 도막들뜸 등을 개선하고자 한다. 이 연구에서는 현장 작업에서 가장 중요하게 다루어지고 있는 작업성을 고려하여 우선 방수재로서 기본적으로 요구되는 점성, 견조특성, 경도 등에 대하여 먼저 조사하였다.

II. 실험

1. 재료 및 시약

EVA계 에멀젼 수지로는 한국 에어크로더트(주)의 Airflex 400H을 사용하였다. 이것은 에틸렌과 비닐아세테이트를 폴리비닐알코올을 보호콜로이드로 하여 80°C에서 에멀젼 중합시킨 것이다. 기본적인 물성은 고형분 함량 56.26%, pH 4.67, 분자량 20~30만, T_g 0°C이다. 아크릴계 에멀젼 수지로는 한국 에어프로더트(주)의 AE-3211을 사용하였다. 이것은 부틸아크릴레이트(BA)에 메틸메타크릴레이트(MMA), 에틸아크릴레이트(EA) 등을 에멀젼 상태에서 공중합시켜 제조한다. 기본적인 물성은 고형분 함량 49.62%, pH 8.48, T_g 는 -20°C이다. 폴리우레탄 라텍스로는 Union 화성(주)의 U-100을 사용하였다. 이것은 이소프로필렌디이소시아네이트(IPDI)에 폴리올을 반응시키고 3급 아민으로 분자 말단의 이소시아네이트(-NCO)를 블로킹(blocking)시켜 물에 강제분산시킨 것이다. 기본적인 물성은 고형분 함량 37.0%, pH 11.01, 입자크기 0.05μm이다. 에폭시 라텍스는 국도화학(주)의 Epotohto EM-101-50을 사용하였다. 이것은 비스페놀 A형 에폭시 수지를 유화제를 사용하여 물에 분산시킨 것이다. 기본적인 물성은 고형분 함량 46.27%, pH 6.50, 당량 500이다. 에폭시 수지의 경화제로는 Goodamide H-4121을 사용하였다. 이것은 극성 폴리아미드수지를 물에 강제분산시킨 것이다. 기본적인 물성은 고형분 함량 80.16%, pH 10.02이다. SBR라텍스는 금호석유화학(주)의 KSL-202을 사용하였다. 이것은 스티렌에 부타디엔을 공중합시켜 음이온계 계면활성제로 물에 유화시킨 것이다. 기본적인 물성은 고형분 함량 49.00%, pH 7.90, 입자 사이즈 0.16μm이다. 시멘트는 (주)쌍용의 포트랜드 시멘트(입도 600mesh)를 사용하였다.

2. 시료의 분석

수지 및 혼합물의 분석은 FT-IR(Perkin Elmer

283B)을 사용하였다. 분석시 시료는 에멀젼 수지를 60°C에서 12시간 전조시켜 수분을 증발시킨 후 크실렌(xylene)에 용해시켜 사용하였다.

3. 수지의 혼합 및 분산

1) 1L 비이커에 Airflex 400H 에멀젼 수지를 넣었다. 2) 라텍스 원액을 0~50%가 되도록 혼합한 후 증류수를 사용하여 고형분 함량을 $38 \pm 1\%$ 로 조절하였다. 3) 시멘트를 전체 혼합물 중 0~60%가 되도록 넣고 2,000rpm에서 10분간 교반하여 분산시켰다.

4. 물성시험

4.1 점도

에멀젼 수지 및 시멘트 혼합액의 점도는 Brookfield Enc. Inc.의 B형 점도계를 사용하여 측정하였다. 칙소트로피 지수(thixotropy index)는 회전속도에 따른 점도 변화값으로 측정하였는데 60rpm에서의 점도를 6rpm에서의 점도로 나눈 값으로 구하였다.

4.2 저장 안정성

수지 혼합액의 저장 안정성은 EVA수지에 폴리우레탄 라텍스, 에폭시 라텍스, 아크릴 라텍스, SBR 라텍스를 전체 혼합물 중 20%가 되도록 혼합하고 상온에서 방치하면서 10일 간격으로 점도를 측정하여 점도상승을 조사하였다.

4.3 건조시간

수지 혼합액의 지축건조시간은 유리판위에 0.7mm의 젖은 도막을 형성하고 상온에서 자연 건조시키면서 손끝으로 눌러 보았을 때 지문이 남지 않을 때까지의 시간을 조사하였다.

4.4 가사시간

시멘트 혼합액의 가사시간(pot-life)은 EVA 에멀젼에 시멘트를 혼합분산시킨 후 시간경과에 따라 B형 점도계로 점도를 측정하여 흐름성이 현저히 줄어 들어 자체 표면 평준화(self-leveling)가 이루어지지 않을 때까지의 시간을 측정하였다.

때까지의 시간을 측정하였다.

4.5 경도

수지 혼합액을 유리판 위에 0.7mm의 도막을 형성하고 48시간 동안 자연 건조시킨 다음 4B~2H의 연필로 도막위에 차례로 힘을 주어 선을 그은 다음 지우개로 지워 혼적이 남지 않는 연필심의 경도를 합격 경도로 채택하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 시료의 분석

Fig. 1은 에멀젼 및 라텍스의 IR spectra를 나타낸 것이다. IR분석은 60°C에서 12시간 전조시킨 도막을 크실렌에 용해시켜 FT-IR로 측정하였다. 120°C에서 1시간 동안 건조시킨 도막은 용매에 용해되지 않았기 때문에 분석이 곤란하였다. 이것은 고온으로 가열됨에 따라 남아 있는 이중결합이 반응되어 가교(cross-linking)가 진행되어 불용 불용성의 고분자물로 변했기 때문인 것으로 판단된다. (A)는 EVA 에멀젼 Airflex 400H를 분석한 것인데 초산비닐의 $-CO-$ 가 $1,700\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다. (B)는 아크릴에멀젼 AE-3211을 분석한 것인데 미반응 비닐기($\text{CH}_2=\text{CH}-$)가 977cm^{-1} 및 836cm^{-1} 에서 나타나고 있다. (C)는 에폭시 라텍스 EM-101-50를 분석한 것인데 에폭시기는 $1,207\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다. (D)는 SBR 라텍스를 분석한 것인데 부타디엔의 $-C=C-$ 는 $1,633\text{cm}^{-1}$ 과 967cm^{-1} 에서 스티렌의 폐닐기는 $1,120\sim 1,195\text{cm}^{-1}$ 와 760cm^{-1} 에서 나타나고 있다. (E)는 우레탄 라텍스 D-100을 분석한 것인데 우레탄 결합($-O-CO-NH-$)은 $1,632\sim 1,685\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다.

2. 점 성

Fig. 2는 Airflex 400H에 여러 종류의 라텍스를 0~50% 비율로 각각 혼합하고 증류수를 사용하여 고형분 함량 38%로 조절하고 25°C에서 회전속도

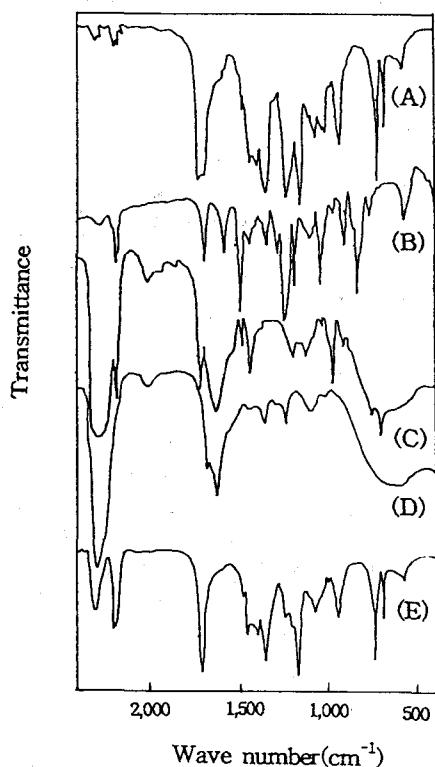


Fig. 1. IR spectra of base resins: (A) EVA resin, Airflex 400H; (B) epoxy latex KEM-101-50; (C) SBR latex, KSL-202; (D) polyurethane latex, U-100; (E) acryl emulsion, AE-3211.

6rpm으로 점도를 측정한 것이다. 고형물의 함량을 38%으로 조절한 이유는 일반적으로 현장에서 사용되고 있는 수성 에멀젼 방수재의 고형분 함량이 35~40% 범위에 있기 때문이다. 일반적으로 이 정도의 점도일 때 희석하지 않고 하도용으로 사용 가능하며 시멘트 혼합시에는 약간의 물을 혼합하면 되기 때문이다. 에폭시, 아크릴, 우레탄이 낮은 점도를 나타낸 반면 SBR은 높은 점도를 나타내었다. 에폭시, 아크릴, 우레탄이 낮은 점도를 나타낸 것은 이것들이 비교적 극성이어서 용매인 물과의 친화성이 높아 양호한 분산을 이루기 때문인 것으로 판단된다. SBR과 혼합시 높은 점도를 나타낸 것은 이것이 다른 것들에 비하여 극성

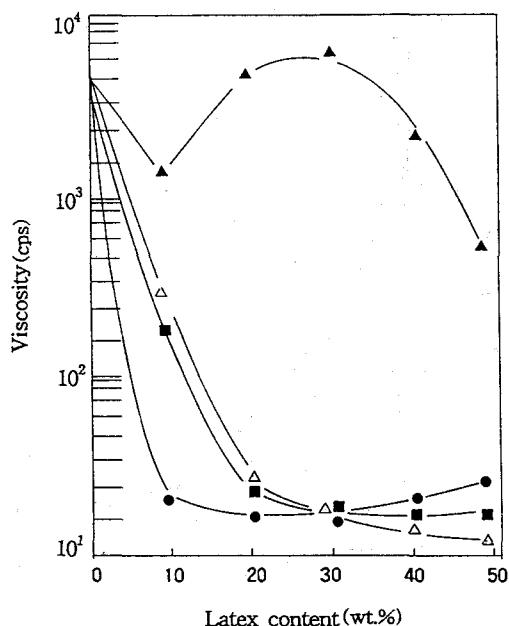


Fig. 2. Viscosity of EVA emulsion mixtures on the various latex content at 6rpm, 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211.

이 적고 EVA수지와의 상용성이 나쁘기 때문이다.

Fig. 3은 Airflex 400H에 라텍스를 0~50% 비율로 혼합하고 중류수를 사용하여 고형분 함량 38%로 조절하고 25°C에서 회전속도 60rpm으로 점도를 측정한 것이다. 점도는 6rpm일 때와 거의 비슷한 모습을 보여 주었는데 SBR이 점도가 높고 다른 것들은 낮았다. 전체적으로 라텍스 함량 20%까지는 점도가 현저하게 떨어졌고 그 이상에서는 유사한 점도를 나타내었다. SBR은 6rpm일 때보다 60rpm일 때 낮은 점도를 보여주었고 아크릴과 우레탄은 10% 이하의 저농도에서는 60rpm일 때 낮은 점도를 보여주었고 20% 이상의 고농도에서는 60rpm일 때 높은 점도를 보여주었다. 에폭시는 전체적으로 6rpm일 때보다 60rpm일 때 높은 값을 보여주었다. SBR 라텍스를 EVA 에멀젼에 혼합했을 때 분산물을 겔상 콜로이드로 변했다. 이러한 물성은 침투성에는 문제가 있다. 하지만 작업성에는 크게 영향을 미치지 아니한다. 왜냐하면

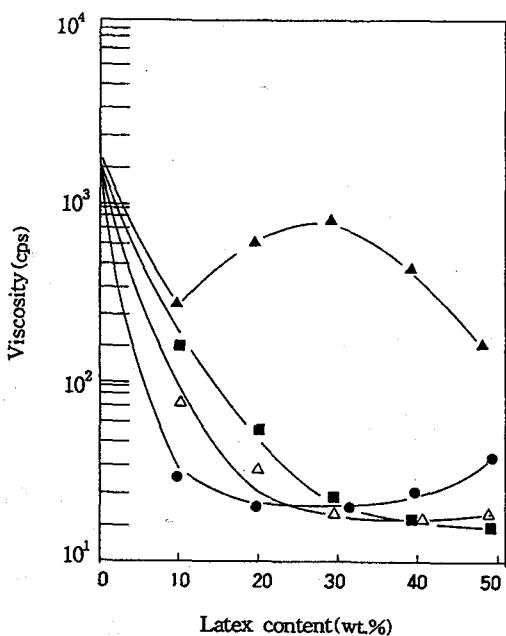


Fig. 3. Viscosity of EVA emulsion mixtures on the various latex content at 60rpm, 25°C : (△) U-100; (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (■) AE-3211.

외부에서 높은 전단력을 받았을 때는 점도가 떨어지면서 빙햄(Bingham) 유체의 흐름 특성을 나타내기 때문이다.

Fig. 4는 Airflex 400H에 라텍스를 0~50% 비율로 혼합하고 종류수를 사용하여 고형분 함량 38%로 조절하고 25°C에서 애밀젼의 칙소트로피 지수를 측정한 것이다. 일반적으로 칙소트로피 현상은 비뉴톤유체의 유동특성으로서 전단 속도의 변화에 따라 점도-외부응력의 곡선에 히스테리시스(hysteresis)가 생기는 원리로 나타나며 분산상에서는 입자의 크기, 분산매의 종류, 분산질의 종류에 따라 다르게 나타나는 것으로 되어 있다.¹⁶ 칙소트로피 지수는 0.21~2.50의 값을 나타내었다. 지수값은 온도가 높아질수록 보다 큰 값을 나타내었는데 이것은 고온이 될수록 수지의 점성이 떨어지고 용매인 물과의 수소결합력이 떨어지기 때문이다. 칙소트로피 지수는 에폭시, 아크릴, 우레탄 첨가물은 라텍스 함량 35%까지는 거의 유사한 값을 나

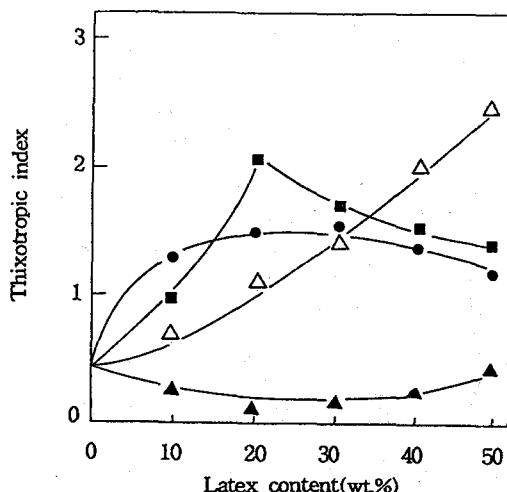


Fig. 4. Thixotropic index of EVA mixtures on the various latex content at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211. Calculation method : viscosity at 60rpm/viscosity at 6rpm.

타내었고 SBR은 낮은 값을 나타내었다. 폴리우레탄 라텍스 첨가물은 첨가하는 라텍스의 함량이 증가할수록 높은 값을 나타내었으며, 회전속도가 높을수록 점도가 높아 칙소트로피 지수가 높게 나타났다. 이것은 우레탄 수지의 애밀젼 안정성이 높은 회전속도에서 떨어지기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 라텍스 원액을 Airflex 400H에 0~50%의 비율로 혼합하고 종류수를 사용하여 고형분 함량을 38%로 조절하고 여기에 시멘트를 전체 혼합물 중 50%가 되도록 혼합하여 25°C에서 점도를 측정한 것이다. 점도는 우레탄 > SBR > 에폭시 = 아크릴의 순서로 나타났다. 우레탄과 SBR은 첨가량이 증가함에 따라 점도가 높아졌으며 에폭시와 아크릴은 오히려 점도가 낮아졌다. 우레탄 첨가물의 점도가 높아지는 것은 우레탄 라텍스의 분자말단에 걸려있는 이소시아네이트기 (-N=C=O)가 시멘트와 반응하기 때문이다. SBR 첨가물은 EVA와의 상용성이 나쁘고 200ml을 혼합했을 때 혼합시 2°C 정도의 온도상승이 일어났으며 혼합 후 2ml 정도의 부피가 증가되었다. 라텍스 혼합

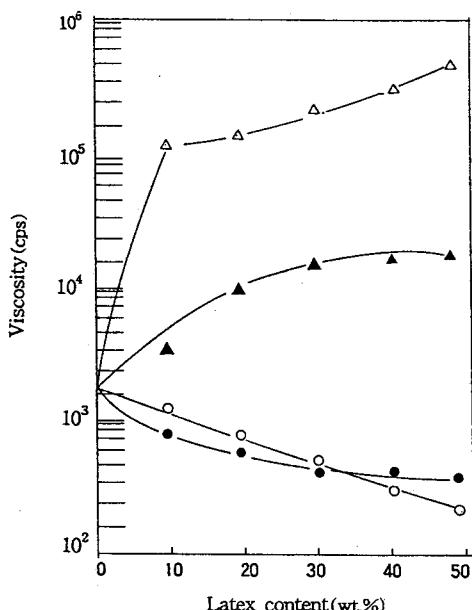


Fig. 5. Viscosity of EVA mixtures on the various latex content at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211. Cement content : 50wt.% of total component.

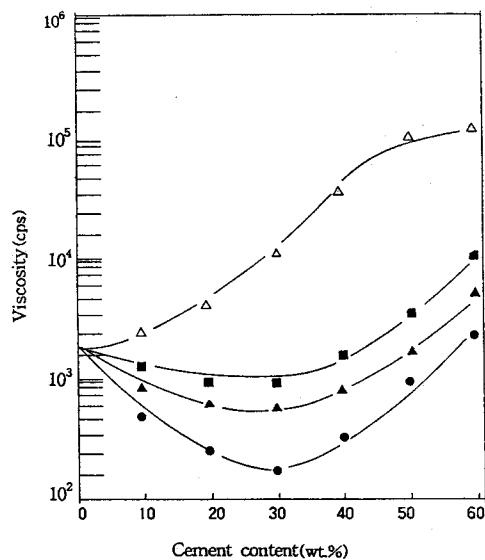


Fig. 6. Viscosity of EVA mixtures on the cement content at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211. Latex content : 20wt.% of resin component.

물의 상용성에 영향을 미치는 인자로는 분산매인 물, 유화제, 반데르발스의 힘, 전기적 반발력 등이며, 혼합 시 열이 발생하는 것은 섞임성이 나쁜 것일수록 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 의 열화학 반응식에서 큰 ΔH 를 가지기 때문이고, 부피증가가 일어나는 것은 비상용성의 것일수록 혼합 후 미셀(micell)간의 거리가 멀어지기 때문이다.^{10,22}

Fig. 6은 Airflex 400H에 라텍스를 20% 비율로 혼합하고 여기에 중류수를 사용하여 고형분 함량을 38%로 조절하고 시멘트를 전체 혼합물 중 0~60% 가 되도록 혼합하여 25°C에서의 점도를 측정한 것이다. 점도는 시멘트 함량이 많아질수록 높은 점도값을 나타내었다. 우레탄 혼합물은 시멘트의 함량이 늘어날 수록 수지 성분이 시멘트와 반응하여 점도가 급상승하였다. 다른 것들은 시멘트 함량 30%까지는 점도가 낮아지다가 그 이상에서는 증가하였다. 시멘트 함량이

많을 때 점도가 높아지는 것은 시멘트가 물속에서 수화됨에 따라 분산매인 물의 양이 감소하기 때문이며 또한 시멘트 입자끼리의 응집이 일어나기 때문이다. 30%까지 점도가 낮아지는 것은 애밀전의 고형분을 38%로 조절하기 위하여 중류수를 첨가했기 때문이며 또한 총전재의 양이 작아 시멘트 입자간의 거리가 멀어 시멘트의 응집이 이루어지지 않았기 때문이다.

Fig. 7은 Airflex 400H에 4종류의 애밀전 수지를 20% 함량으로 혼합한 후 상온에서 저장 안정성을 비교한 것이다. 저장 안정성은 시간 경과에 따른 점도의 증가로 조사하였는데 SBR 첨가물을 제외한 다른 것들은 점도 변동이 거의 없어 혼합에 대한 안정성은 양호한 편이었다. EVA수지가 첨가한 라텍스들과 반응하지 않았기 때문에 애밀전도 파괴되지 않는 것으로 판단되었다. SBR 라텍스 첨가물을 혼합 2~3일 후 점도가 오히려 처음보다 떨어졌다. 이것은 이 기간 동안에 서로 다른 보호콜로이드, 유화제, pH 조절제로 이루어진 애밀전이 혼합됨에 따라 미셀(micell)간의

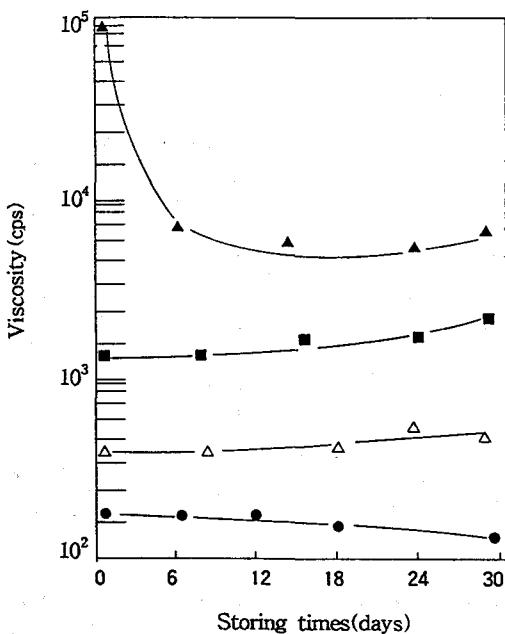


Fig. 7. Viscosity of EVA mixtures on the storing times at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211. Latex content : 20wt.% of resin component.

팽창 및 수축, 안정화를 위한 상호작용 등이 있었기 때문인 것으로 풀이된다.¹⁰

Fig. 8은 Airflex 400H에 라텍스를 20% 함량으로 혼합하고 중류수를 사용하여 고형분을 38%로 조절한 후 여기에 시멘트를 전체 혼합물 중 50%가 되도록 분산시킨 분산액의 시간 경과별 점도 변화를 나타낸 것이다. 우레탄, 아크릴, SBR 첨가물은 시간 경과에 따라 점도가 상승하였지만 애폭시 혼합물은 거의 같은 값을 보여주었다. 혼합 후 점도가 상승되는 것은 시멘트의 수화에 따른 응집이 일어나기 때문이다. 점도의 상승은 10,000cps까지는 급속하게 이루어지지만 그 이후에는 서서히 증가하였다. 이것은 시멘트가 고화됨에 따라 점성 유동이 거의 끝나고 소성 유동이 일어나 전단응력이 작게 걸리기 때문이다. 혼합 후 작업 가능한 시간인 가사시간은 점도가 15,000~20,000cps에 도달하는 대략 30~40분인 것으로 나타났다. 이 점도 이상에서는 혼합액의 흐름성이 거의 없어지고 유리

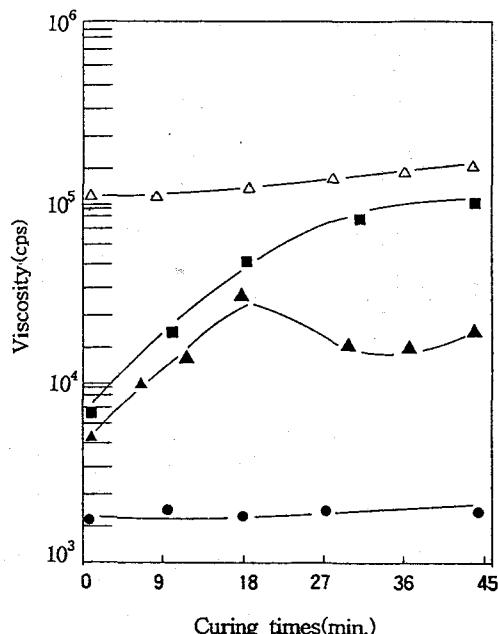


Fig. 8. Viscosity of EVA mixtures on the curing times at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211. Latex content : 20wt.% of resin component. Cement content : 50wt.% total component.

판에 도막을 형성했을 때 자체 표면평준화(self-leveleving)가 일어나지 않았다. 애폭시 수지의 경우 점도 상승이 느린 것은 이것이 다른 것들에 비하여 수지 혼합물의 초기 점도가 낮기 때문이며 또한 시멘트와의 혼화성이 좋아 시멘트 입자가 느린 속도로 응집되기 때문이다.

3. 건조시간

Fig. 9는 Airflex 400H에 라텍스를 0~50% 함량 혼합하고 유리판에 0.7mm의 젖은 도막을 형성하여 지축 건조시간을 측정한 것이다. 건조시간은 2~6시간을 나타내었으며 라텍스 함량이 많아질수록 느린 건조시간을 나타내었다. 지축 건조시간은 애폭시 > SBR > 우레탄 > 아크릴의 순서로 나타났다. 400H는 3시간 후 지축건조가 완료되었으며 건조도막에는 약간의 기포가 존재하였다. 400H는 고분자량으로 고형분 함

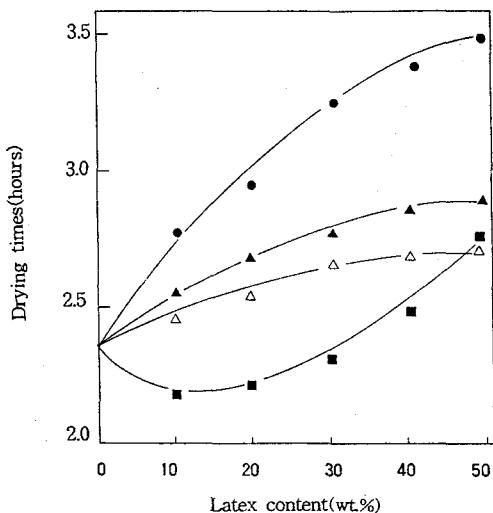


Fig. 9. Drying time of EVA mixtures on the latex content at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211. Film thickness : 0.7mm(wet film).

량이 높기 때문에 짧은 건조시간을 나타내었고 표면은 거의 점성이 없는 편이었으며 도막은 투명하였다. 아크릴 AE-3211 혼합물은 고형분 함량이 높고 분자량이 커 빠른 건조시간을 보여 주었으며 도막은 투명하였고 약간 황색을 나타내었으며 8시간 후 큰 구간으로 상분리되었다. 또한 아크릴 에멀젼 혼합물의 건조도막에는 기포가 존재하였으며 표면은 강한 점착성이 존재하였다. SBR 혼합물은 건조후에도 EVA와의 상용성 부족으로 불투명하였으며 기공이 많이 형성된 두꺼운 도막이 만들어졌다. SBR 첨가물의 도막이 불투명한 것은 SBR의 용해도 파라미터가 8.5로 EVA의 9.1과 편차가 크기 때문이다.¹⁷ Airflex 400H에 에폭시 주제만을 혼합했을 때에는 건조도막이 반투명했지만 에폭시 라텍스 EM-101-50과 경화제인 Goodmide H-4121을 50:50으로 함께 혼합한 것은 분자간이 가교됨에 따라 불투명해졌다. 도막은 연황색을 나타내었고 표면에는 점성이 남아 있었다. 폴리우레тан 에멀젼 U-100 첨가물은 반응성이 높고 고형분 함량이 낮았으며 투명한 도막을 나타내었다. 라텍스 혼합물들의 건조도막에는 점착성(tack)이 남아 있었는데 이것은

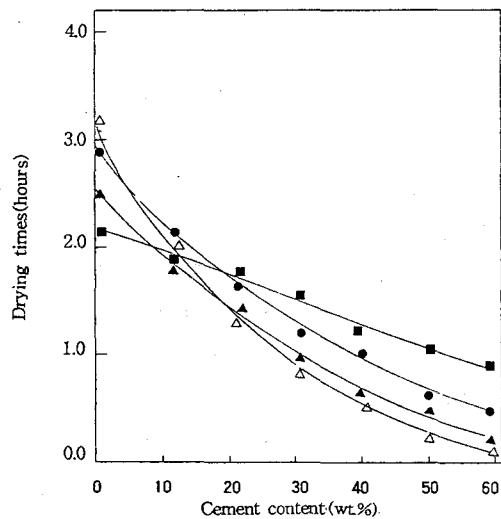


Fig. 10. Drying time of EVA mixtures on the cement content at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△) U-100; (■) AE-3211. Latex content : 20wt.% of resin component. Film thickness : 0.7mm(wet film).

첨가제들의 T_g 가 낮기 때문인 것으로 풀이된다.¹⁸

Fig. 10은 Airflex 400H에 라텍스를 20% 함량으로 혼합한 후 중류수를 사용하여 고형분을 38%로 조절하고 시멘트가 전체 혼합물 중 0~60%가 되도록 혼합하여 분산시킨 분산액의 지속 건조시간을 나타낸 것이다. 지속 건조시간은 시멘트 함량이 많아질수록 짧았는데 에멀젼 상태일 때와 비교하면 1/5~1/3로 현저하게 짧았다. 이것은 시멘트의 흡수 고화작용 때문인 것으로 생각된다. 우레탄 라텍스 혼합물은 시멘트 혼합시 현저하게 빠른 건조시간을 보여주었는데 이것은 우레탄 라텍스의 분자 말단에 결합되어 있는 반응성 이소시아네이트기(-N=C=O)간의 반응¹⁹이나 시멘트 조성물 중의 수산기(-OH)와 반응하면서 에멀젼의 안정성이 파괴되었기 때문이다.²⁰ 시멘트 혼합물의 소포성은 양호한 편이었다. 에멀젼 상태의 액상 혼합물에서는 SBR, 에폭시, 우레탄 등의 도막에서 다수의 기포를 발견할 수 있었지만 시멘트 혼합물에서는 건조 도막에 소수의 기포를 발견할 수 있었다. 이것은 시멘트 입자 사이에서는 표면장력이 감소되기 때문이

며 또한 시멘트 혼합물내에 포함되어 있는 소량의 소포제가 소포 작용을 하기 때문인 것으로 풀이된다.

4. 경 도

Fig. 11은 Airflex 400H에 라텍스를 0~50%로 혼합하고 유리판 위에 도막을 형성하여 상온에서 8일 동안 건조시키고 연필경도를 측정한 것이다. 경도는 연필경도 4B이하~H이상을 나타내었다. 400H에 경화제를 포함하지 않는 에폭시, 우레탄, 아크릴 라텍스 등을 혼합했을 때는 경도 증가가 일어나지 않았지만 SBR이나 경화제를 포함하는 에폭시를 첨가했을 때에는 경도 증가가 일어났다. SBR 첨가물의 경도가 특히 증가한 것은 실험에서 사용한 SBR(KSL-202)의 스티렌 함량이 25%(wt.%)로서 비교적 높아 스티렌의 강성이 부여되었기 때문이다. 에폭시 라텍스 첨가의 경우 경도가 약간 증가한 것은 에폭시 수지와 폴리아미드 수지간에 반응이 일어나 가교반응에 의하여 망상 결합이 생성되었기 때문이다. 경화제를 첨가하지

않고 에폭시 수지만을 혼합했을 때 30% 이상에서 경도가 증가하지 않는 것은 에폭시 수지의 분자량이 1,000정도로서 강인성을 부여하기에는 부족하고 단지 점착성 부여제나 가소제 성격으로 건조 도막속에 분산되어 있기 때문인 것으로 풀이된다.

Fig. 12는 Airflex 400H에 라텍스를 0~50%로 혼합하고 유리판 위에 도막을 형성하여 상온에서 8일 동안 건조시킨 다음 80°C에서 2시간 열건조시킨 것에 대하여 연필경도를 측정한 것이다. 경도는 전체적으로 증가하였다. 고온에서 가열했을 때 경도가 증가하는 것은 EVA 에멀젼이나 라텍스에 포함되어 있는 불포화계 이중결합이 반응되기 때문이며, 또한 연화점 이상의 고온에서 미반응 단량체나 유화제를 비롯한 저분자의 에멀젼 첨가물들이 휘발하고 고 분자량인 에멀젼 입자의 융착이 진행되기 때문인 것으로 풀이된다. 특히 경화제를 포함하는 에폭시 라텍스의 경우 30% 이상에서 큰 경도 증가가 일어난 것은 에폭시 수지와 폴리아미드 수지간의 가교반응이 활발하게 일어나 가

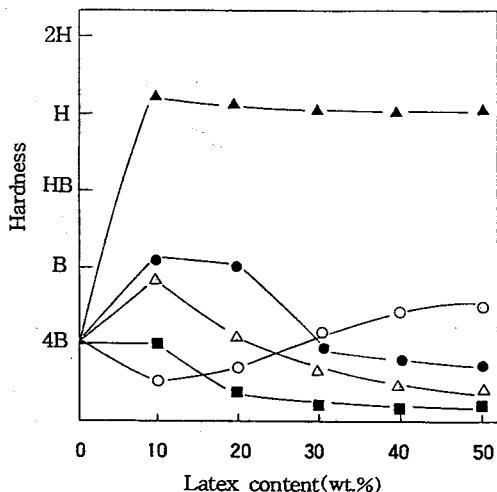


Fig. 11. Hardness of EVA mixtures on the latex content at 25°C : (●) KEM-101-50; (■) AE-3211; (○) KEM-101-50/H-4121; (▲) KSL-202; (△)U-100; (■) AE-3211. Film thickness : 0.7mm(wet film). Test method : pencil hardness. Drying condition : 8 days at room temperature.

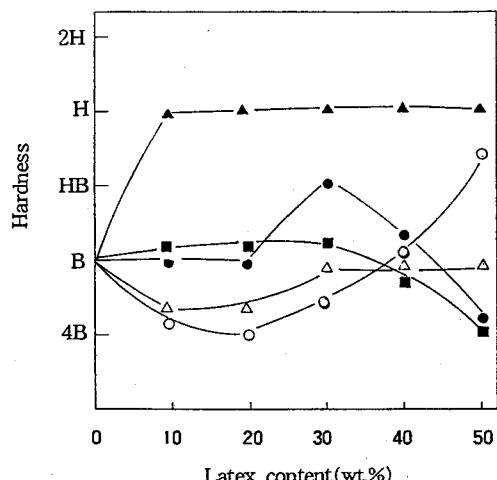


Fig. 12. Hardness of EVA mixtures on the latex content at 25°C : (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (○) KEM-101-50/H-4121; (△)U-100; (■) AE-3211. Film thickness : 0.7mm(wet film). Test method : pencil hardness. Drying condition : 8 days at room temperature/2 hours at 80°C.

교밀도가 높아졌기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 13은 라텍스 성분이 전체 액상성분 중 20%가 되도록 Airflex 400H에 혼합하고 중류수를 사용하여 고형분을 38%로 조절한 후 여기에 시멘트가 전체 혼합물 중 0~60%가 되도록 분산시킨 다음 3일간 자연건조시켜 연필경도를 측정한 것이다. 전체적으로 시멘트 함량이 늘어날수록 높은 경도를 나타내었는데 시멘트 함량 20%까지는 시멘트 성분이 경도에 큰 영향을 미치지 못하였다. 하지만 50% 이상에서는 시멘트 성분이 큰 영향을 미쳤다. 아크릴 및 SBR 라텍스 혼합물의 경도는 대체로 낮았지만 시멘트를 60% 충전 시켰을 때에는 2H의 높은 경도를 나타내었다. 이것으로 보아 시멘트 입자끼리의 응집 및 응결이 고충전시 경도 증가의 주 원인이 된다는 것을 알 수 있었다.²¹ 우레탄 첨가물은 시멘트 함량 50% 이상에서 우레탄이 직접 시멘트와 반응하여 보다 견고한 도막이 만들 어졌지만 교반시에 이미 흐름성이 감소되어 평활한 도막을 얻을 수 없었다. 그러한 이유로 우레탄 라텍스는 가사시간이 짧아 몰타르에 직접 혼합하여 사용하기는

곤란하다. 하지만 시멘트와의 결합성이 우수하므로 전 처리를 위한 하도용으로 사용하면 우수한 효과를 기대 할 수 있다. 시멘트를 30% 포함한 것의 색상은 녹회색을 나타내었고 50~60% 포함한 것은 백회색을 나타내었다.

IV. 결 론

방수재로 사용하는 EVA 애멀젼에 수지에 라텍스 형태의 아크릴 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, SBR 수지를 전체 혼합물중에 0~50% 혼합하여 점성, 건조특성, 경도 등을 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 점도는 라텍스 함량 20%까지는 현저하게 떨어졌고 그 이상에서는 유사한 점도를 나타내었는데 점도에 가장 영향을 미치는 것은 EVA수지와의 상용성이었다.

2. 가사시간은 혼합 후 30~40분 이내인 것으로 나타났는데 가사시간에 가장 영향을 미치는 요인은 시멘트와의 반응성이었다. 우레탄 수지는 반응성이 커 가사시간이 제일 짧았다.

3. 지속 건조시간은 에폭시>SBR>우레탄>아크릴의 순서로 나타났는데 수지의 분자량이 높을수록 고형분 함량이 많을수록 빠른 건조시간을 나타내었다. 시멘트를 충전한 것의 건조시간은 시멘트 함량이 증량 될수록 빨라졌는데 애멀젼 상태일 때와 비교하면 1/5~1/3로 현저하게 짧았다.

4. 라텍스 혼합물의 경도는 연필경도 4B이하~H 이상을 나타내었는데 시멘트를 충전했을 때에는 시멘트 입자끼리의 응집로 인하여 2H의 높은 경도를 나타내었다.

참 고 문 헌

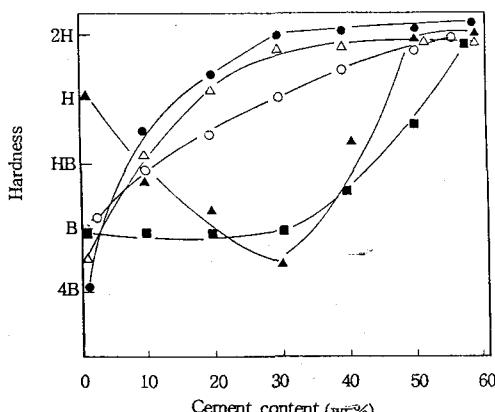


Fig. 13. Hardness of EVA mixtures on the cement content at 25°C : (○) KEM- 101-50/H-4121; (●) KEM-101-50; (▲) KSL-202; (△)U-100; (■) AE-3211. Film thickness : 0.7mm(wet film). Test method : pencil hardness. Latex content : 20wt.% of resin component. Drying condition : 3 days at room temperature.

1. B. G. Woo, "Recent Plastic Materials", Dae Kwang Press, 133, 1995.
2. 韓國特許(公) 94-4380.

3. Charles R. Martens, "Waterborne Coatings", Vannorstrand Reinhold, New, York, p. 5, 1981.
4. 本山卓彦, 日本接着學會誌, 42(4), 145 (1998).
5. R. J. Lorenz, *Adhesive Age*, 40(8), 42 (1997).
6. 日本特許(公) 9-177,259 (1997).
7. 日本特許 6,0261,994(1986).
8. E. Stein and K. J. Kim, *J. Polymer Sci.*, 36, 907 (1988).
9. 築山, 日本接着學會誌, 31, 284 (1995).
10. G. S. Woo and B. K. Jang, *Polymer Sci. and Tech. (Korea)*, 6(3), 226 (1995).
11. G. R. Somerville and I.T. Smith, In *Epoxy Resins Chemistry and Technology*(C. A. May and Y. Tanaka, eds.), Marcel Dekker, pp. 479-481, 1973.
12. 本山卓彦, 日本接着學會誌, 41(10), 433 (1997).
13. S. P. Suskind, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2451 (1965).
14. R. Wong and P. W. Sullivan, British Pat. 1, 129,005 (1966).
15. 日本特許 07,267,703 (1995).
16. A. A. Collyer and D. W. Clegg, "Rheological Measurement", 505 (1988).
17. J. W. Lee, *Polymer (Korea)*, 12(1), 19 (1988).
18. P. H. Herabdez, E. Chavez and N. S. Allen, *J. Eur. Polym.*, 23, 935 (1987).
19. P. A. Voss and T. E. Rolando, Proc. "Waterborne High-Solids Power Coating Symposium", 22, 234 (1995).
20. 永田員也, 接着の技術, 17(3), 54 (1997).
21. 室井宗一, 建築仕上技術, 12, 53 (1997).
22. G. W. Castellan 著(安雲善 譯), 物理化學(第 3 版), 探求堂, 218, 1995.